Zum photochemischen Verhalten sauerstoffhaltiger Komplexe in Alkalihalogenidkristallen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

vorgelegt von

Franz Kerkhoff

aus Wulfen/Westf.

— Göttingen 1959 —

D 7

Referent: Prof. Dr. R. Hilsch

Korreferent: Prof. Dr. W. Jost

Tag der mündlichen Prüfung: 18. 12. 1959

Zeitschrift für Physik 158, 595–606 (1960)

Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität Göttingen

Zum photochemischen Verhalten sauerstoffhaltiger Komplexe in Alkalihalogenidkristallen

Von
FRANZ KERKHOFF

Mit 9 Figuren im Text

(Eingegangen am 8. Februar 1960)

The optical absorption spectra of KCl, KBr and KJ crystals with small contents of hydroxyl ions and other oxygen complexes are measured before and after irridiation with the unfiltered light from a hydrogen discharge lamp. The measurements are extended over the wavelength-region from 180 to 800 mμ. At low temperatures hydroxyl ions are photochemically dissociated into oxygen ions and hydrogen atoms at interstitial positions. The hydrogen atoms are identified by paramagnetic spin resonance experiments similar to those of DELBECQ, SMALLER and YUSTER on KCl-KH crystals. The optical properties and the thermal stability of the interstitial hydrogen are discussed and compared with older measurements on KH-doped crystals.

§ 1. Einleitung

Alkalihalogenidkristalle mit sauerstoffhaltigen Zusätzen sind zuerst von HILSCH und POHL[1] untersucht worden. Im Anschluß an ihre Untersuchungen fand v. LÜPKE[2], daß in Kristallen mit Zusätzen von KOH, K_2O_2 und K_2CO_3 durch Einstrahlung von Licht in die Sauerstoffkomplexbande bei Zimmertemperatur Farbzentren erzeugt werden. ROLFE[3] hat neuerdings KOH-haltige Kristalle bei tiefen Temperaturen bestrahlt und gezeigt, daß das photochemische Verhalten hydroxylhaltiger Kristalle dem von hydridhaltigen Kristallen ähnlich ist. HILSCH und POHL[4] haben gefunden, daß die hydridhaltigen Kristalle vorzüglich geeignete Modellsubstanzen für die Untersuchung photochemischer Reaktionen sind.

In der vorliegenden Arbeit wird der Ablauf der photochemischen Reaktionen in Kristallen mit sauerstoffhaltigen Komplexen im einzelnen untersucht. Dazu werden Messungen der optischen Absorption und der paramagnetischen Resonanz ausgeführt. Die Deutung schließt sich eng an die von DELBECQ, SMALLER und YUSTER[5] gegebene Erklärung der Vorgänge in hydridhaltigen Kristallen an.

[1] HILSCH, R., u. R.W. POHL: Gött. Nachr. Math. Phys. Kl. (N. F.) **1**, 107 (1934).

[2] LÜPKE, A.D. v.: Ann. Phys., Lpz. (5) **21**, 1 (1934).

[3] ROLFE, J.: Phys. Rev. Lett. **1**, 56 (1958).

[4] HILSCH, R., u. R.W. POHL: Gött. Nachr. Math. Phys. Kl. (N. F.) **2**, 139 (1936).

[5] DELBECQ, C. J., B. SMALLER u. P.H. YUSTER: Phys. Rev. **104**, 599 (1956).

§ 2. Experimentelle Einzelheiten

Die Untersuchungen wurden an Einkristallen von KCl, KBr und KJ ausgeführt, die an Luft aus der Schmelze gezogen wurden. Der jeweilige Gehalt der Schmelze an sauerstoffhaltigen Zusätzen betrug etwa 0,1 Mol-%. Zur Bestrahlung der Kristalle wurden wassergekühlte Wasserstofflampen der Firma Kern & Sprenger, Göttingen benutzt. Die optischen Messungen wurden ausgeführt mit einem Zeiss-Monochromator (Meßbereich 210 bis 1000 mμ) und einem im hiesigen Institut gebauten registrierenden UV-Monochromator (Meßbereich 180 bis 300 mμ). Die Kristalle befanden sich während der Messung und Bestrahlung in einem Kühltopf ähnlicher Bauart, wie er von KAISER[6] beschrieben wurde. Alle optischen Messungen wurden gegen einen Vergleichskristall ausgeführt.

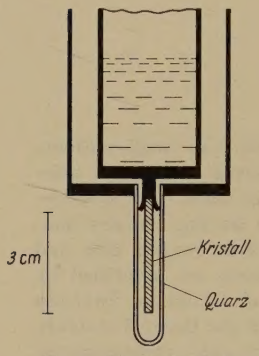

Fig. 1. Schnitt durch den unteren Teil des Kühltopfes für paramagnetische Spin-Resonanzmessungen. Die Anordnung gestattet es, den auf tiefe Temperatur abgekühlten Kristall mit ultraviolettem Licht zu bestrahlen und für die Resonanzmessung in einen Hohlraumresonator einzubringen. Der Resonator enthält eine entsprechende Bohrung

Für die Messungen der paramagnetischen Resonanz wurde eine VARIAN-Apparatur benutzt, die im 3 cm-Gebiet arbeitet. Während der Bestrahlung und Messung befanden sich die Kristalle in dem in Fig. 1 gezeigten Kühltopf. Die Abmessungen der Kristalle waren etwa $2 \times 2 \times 30$ mm. Der Wärmeübergang zum Kristall wurde durch Kupferklammern und General-Electric-Kitt 703-1 hergestellt. Während der Bestrahlung war der Kühltopf mit der Vakuumpumpe verbunden, für die Spinresonanzmessung wurde er von der Vakuumanlage getrennt. Zur Absorption eventueller Restgase befand sich im oberen Teil des Topfes Aktivkohle bei tiefer Temperatur. Zur Orientierung der Meßkristalle im Magnetfeld konnte der innere Teil des Kühltopfes mit Hilfe eines gefetteten Schliffes gegen den Außenteil gedreht werden.

Das Quarzröhrchen des Kühltopfes zeigte im ganzen Meßbereich keine paramagnetische Resonanzabsorption.

§ 3. Meßergebnisse an hydroxylhaltigen Kristallen

a) Optische Messungen. Die Fig. 2 und 3 zeigen in den Teilbildern a die Absorption eines KCl- und KBr-Kristalls mit KOH-Zusatz bei 78° K. Bei abnehmender Temperatur erfolgt eine geringe Verschiebung des Maximums zu kürzeren Wellenlängen. Dies ist am Beispiel des KCl + KOH in Fig. 4 dargestellt. Gleiche Banden erhält man bei

[6] KAISER, R.: Z. Physik **132**, 482 (1952).

Zusatz von K_2CO_3, K_2O_2 und KCN zur Schmelze, wie v. LÜPKE[2] gezeigt hat. Nach ETZEL und PATTERSON[7] ergeben alle diese Zusätze im Ultraroten die für das OH^--Radikal typische Absorption. Daraus ist zu schließen, daß sich bei der hohen Schmelztemperatur aus diesen Zusätzen infolge Zersetzung KOH bildet. Bei K_2CO_3- und KCN-Zusatz sind jedoch außer der gemeinsamen OH^--Absorption von KORTH[8] und MASLAKOWEZ[9] die für diese Radikale typischen Schwingungsbanden im Ultraroten gemessen worden. Das deutet darauf hin, daß ein gewisser Anteil der Zusätze unzersetzt in den Kristall eingebaut wird.

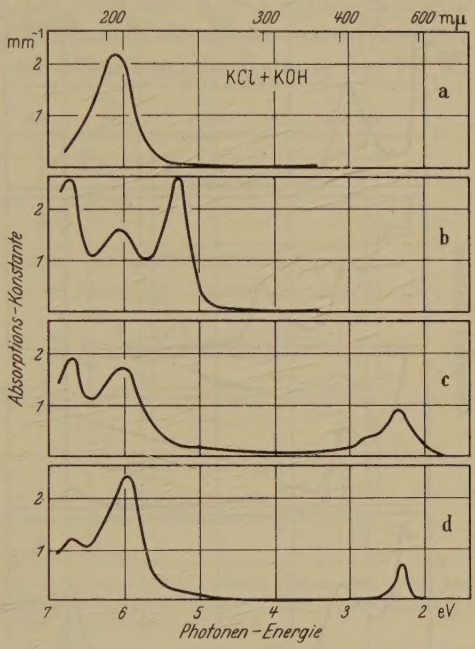

Fig. 2a–d. Absorptionsspektren von *KCl*-Kristallen mit 0,1 Mol-% KOH. Alle Messungen bei 78° K. a Ausgangszustand. b Nach Bestrahlung mit UV-Licht bei 78° K. c Nach Aufwärmen auf 130° K. d Nach Aufwärmen auf 300° K

Die Teilbilder b der Fig. 2 und 3 zeigen die Absorptionsspektren der Kristalle nach 45 min Bestrahlung bei 78° K mit dem Licht einer wassergekühlten Wasserstofflampe. Durch die Bestrahlung wird die OH^--Bande teilweise abgebaut. Es entstehen zwei neue Absorptionsbanden. Die langwellige Bande ist in Kristallen mit KOH-Zusatz zuerst von ROLFE[3] gemessen und für KCl mit der von DELBECQ, SMALLER und YUSTER in KCl + KH gemessenen Bande U_2 identifiziert worden. Die langwellige Bande *in KBr* ist der Lage nach identisch mit der von THOMAS[10] in KBr + KH Kristallen gefundenen U''-Bande (vgl. Fig. 7). ROLFE hat außerdem nach Bestrahlung in KCl + KOH die Banden F und U_1 und in KBr + KOH die Banden F und V_1 erhalten. Wir finden diese Banden erst nach etwa zweistündiger Bestrahlung (vgl. Fig. 5). Sie erscheinen erst, wenn die U_2- und U''-Absorption eine gewisse Größe erreicht haben. Die auf der kurzwelligen Seite des OH^--Maximums entstandene Bande ist in KCl ausgeprägter als in KBr und entspricht

[7] ETZEL, H.W., u. D.A. PATTERSON: Phys. Rev. **112**, 1112 (1958).
[8] KORTH, K.: Gött. Nachr. Math. Phys. Kl. (N. F.) **1**, 221 (1935).
[9] MASLAKOWEZ, F.: Z. Physik **51**, 696 (1928).
[10] THOMAS, H.: Ann. Phys., Lpz. **38**, 601 (1940).

in ihrer Halbwertsbreite ungefähr der U_2-Bande. Sie ist nicht identisch mit der α-Bande, wie von ROLFE[3] vermutet worden ist.

Die Teilbilder c und d der Fig. 2 und 3 zeigen Messungen bei 78° K, einmal nach Aufwärmen der bestrahlten Kristalle auf 130° K, zum andern nach Aufwärmen auf 300° K. In KCl ist nach Tempern auf 130° K die U_2-Bande vollständig abgebaut. Bei KBr wird die breite, unsymmetrische U''-Bande bis auf einen kleinen Rest auf der kurzwelligen Seite erniedrigt. In beiden Fällen erscheinen Farbzentren. Die F-Bande in KCl ist stark verbreitert. Die kurzwellige Absorption jenseits der OH^--Bande wird in KCl teilweise, in KBr vollständig abgebaut. Bei KBr zeigt sich eine Andeutung der Banden α (6,15 eV) und β (6,44 eV),

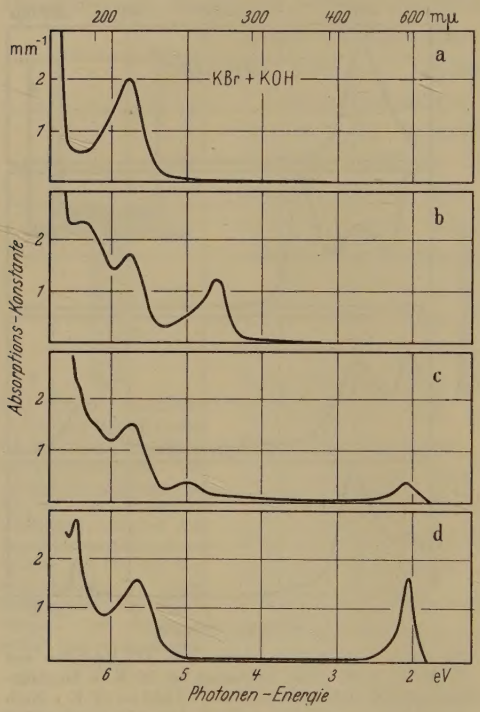

Fig. 3a—d

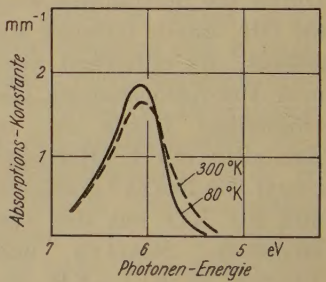

Fig. 4

Fig. 3a—d. Absorptionsspektren von *KBr*-Kristallen mit 0,1 Mol-% KOH. Alle Messungen bei 78° K. a Ausgangszustand. b Nach Bestrahlung mit UV-Licht bei 78° K. c Nach Aufwärmen auf 130° K. d Nach Aufwärmen auf 300° K

Fig. 4. Temperaturabhängigkeit der OH^--Absorptionsbande in KCl

die in KCl außerhalb des Meßbereiches liegen. Während des Aufwärmens auf 130° K erhält man bei KBr eine deutliche Lumineszenz. Die Emission liegt im wesentlichen im Ultravioletten. (Nachweis durch Photozelle und Uranylglas.) Bei 130° K ist die Thermolumineszenz beendet. In KCl konnte eine solche Lumineszenz nicht nachgewiesen werden.

Nach weiterer Temperung auf 300° K (Teilbilder d, Fig. 2 und 3) ist in KCl und KBr an Stelle der ursprünglichen OH^--Bande eine längerwellige Absorption entstanden, welche von ROLFE einer O^{--}-Absorption zugeschrieben worden ist. In KCl verschwindet während der

Temperung auf 300° K die Verbreiterung der F-Bande. Das kurzwellige Maximum wird weiter abgebaut. In KBr bleichen die Banden α und U'' vollständig aus. Dagegen sind jetzt die F-Bande und die sie stets begleitende β-Bande deutlich erhöht.

Das gleiche photochemische Verhalten zeigen auch Kristalle mit anderen sauerstoffhaltigen Zusätzen wie K_2CO_3, K_2O_2 und KOCN. Dies wird am Beispiel des $KCl + K_2CO_3$ und des $KBr + K_2CO_3$ in Fig. 5 dargestellt. Für jeden Kristall sind drei Messungen wiedergegeben: Oben im Ausgangszustand, in der Mitte nach Bestrahlung bei 78° K,

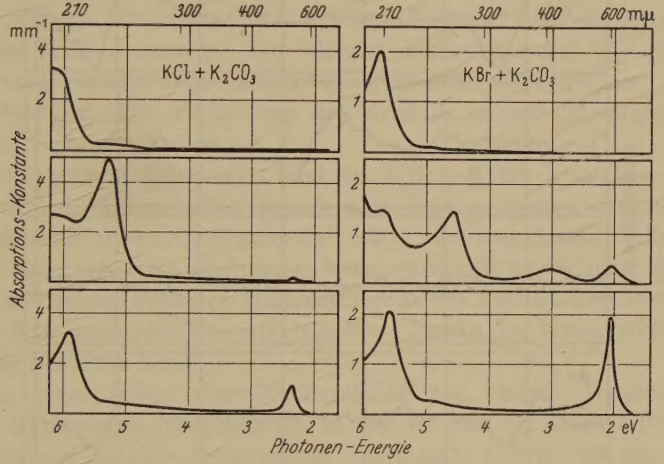

Fig. 5. Optische Absorption von *KCl*- und *KBr*-Kristallen mit K_2CO_3-Zusatz (Gehalt etwa 10^{-3}). Alle Messungen bei 78° K. Obere Teilbilder: Ausgangszustand. Mittlere Teilbilder: Nach UV-Bestrahlung bei 78° K. Untere Teilbilder: Nach Tempern auf 300° K

unten nach Tempern auf 300° K. Das Bild zeigt gute Übereinstimmung mit den Messungen an KOH-haltigen Kristallen. Infolge längerer Bestrahlungsdauer (etwa dreimal länger als in Fig. 2 und 3) tritt in $KBr + K_2CO_3$ bei 3,02 eV die Bande V_1 auf. Gleichzeitig überlagert sich der OH^--Bande eine längerwellige Absorption, so daß das Absorptionsmaximum jetzt zu längeren Wellen verschoben erscheint.

Die gleiche Verschiebung erhält man durch Anlagerung von Elektronen* bei höheren Temperaturen. Dies ist auch von Etzel und Patterson[7] beobachtet worden. Das photochemische Verhalten der Kristalle wird jedoch durch diese Maßnahme nicht geändert.

Bei KJ mit KOH-Zusatz stört bei diesen Untersuchungen die wesentlich langwelligere einsetzende Eigenabsorption. Selbst bei tiefen Temperaturen ist die OH^--Bande noch zu einem erheblichen Teil von

* Einwanderung von Elektronen im elektrischen Feld bei 580° C, anschließend Herausziehen der nicht angelagerten Elektronen durch Feldumkehr.

der Eigenabsorption überdeckt. Auf der langwelligen Seite erhält man bei Bestrahlung bei 78° K keine der Banden U_2 oder U'' in ausgeprägter Form.

b) Elektronen-Spinresonanz-Messungen. In Fig. 6 sind Messungen der paramagnetischen Resonanz an KCl + KH und KCl — KOH Kristallen bei der Meßtemperatur 80° K wiedergegeben. Die Figur zeigt eine direkte Wiedergabe der Registrierstreifen. Aufgetragen ist die

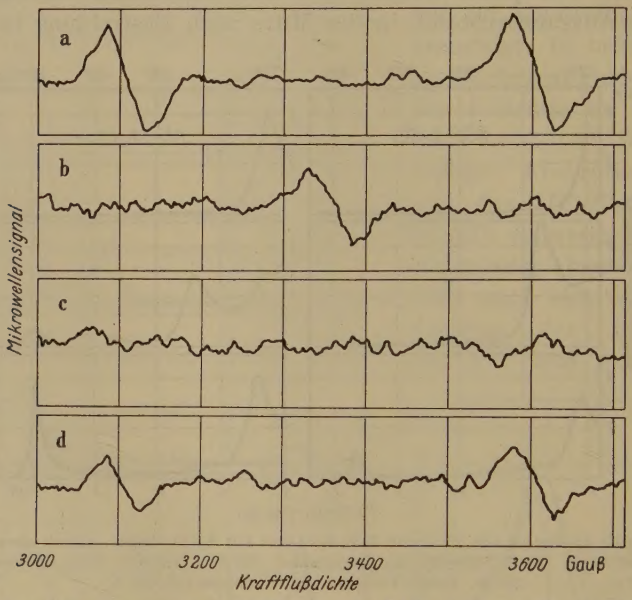

Fig. 6a—d. Spin-Resonanzmessungen an KCl-Kristallen bei 80° K. a KCl + KOH nach UV-Bestrahlung bei 78° K. b KCl + KOH nach Aufwärmen auf 130° K. c KCl + KOH nach Aufwärmen auf 300° K. d KCl + KH nach UV-Bestrahlung bei 78° K

Ableitung der Absorption nach der Kraftflußdichte gegen die Kraftflußdichte. Teilbild d zeigt die Mikrowellensignale, die nach einstündiger Bestrahlung eines KCl + KH Kristalles bei 80° K gemessen werden. Die Bestrahlung erfolgt mit dem ungefilterten Licht von zwei einander gegenüberstehenden Wasserstofflampen. Im Volumen des Kristalls entstehen während der Bestrahlung des Kristalls nur wenige Farbzentren. Diese Messung ist ausgeführt worden, um an Hand der von DELBECQ, SMALLER und YUSTER[5] gewonnenen Ergebnisse an KCl + KH die Meßanordnung zu prüfen. Es wurden in Übereinstimmung mit diesen Autoren zwei Absorptionsbanden erhalten. Ihr Abstand beträgt 500 (±10) Gauß, die Linienbreite etwa 55 Gauß. Dieses Doppelsignal wird nach DELBECQ, SMALLER und YUSTER[5] verursacht durch die Spinresonanz-Absorption von Wasserstoffatomen auf Zwischengitterplatz.

In den Teilbildern 6a, b und c sind Messungen an KCl + KOH dargestellt. Im unbestrahlten Zustand wird kein Signal erhalten. Teilbild a zeigt die nach 45 min Bestrahlung bei 80° K erhaltenen Mikrowellensignale. Die beiden Signale haben den gleichen Abstand wie im Teilbild d, die Linienbreite beträgt etwa 60 Gauß. Der Unterschied gegenüber der Linienbreite im Teilbild d liegt innerhalb der Meßgenauigkeit. Nach Tempern auf 130° K, dargestellt in Teilbild b verschwindet das Dublett. Das jetzt auftretende Signal kann den bei der Temperung entstandenen Farbzentren zugeschrieben werden. Lage und Breite des Signals stimmen mit den von Kip, Kittel, Levy und Portis[11], sowie von Delbecq, Smaller und Yuster[5] an Farbzentren gemessenen Werten überein. Bei weiterer Temperung auf 300° K (Teilbild c) verschwindet auch das Farbzentrensignal, wahrscheinlich infolge Kolloidbildung. Die Verfärbung des Kristalls ist jedoch optisch noch sichtbar.

Entsprechende Messungen sind an KBr + KOH Kristallen ausgeführt worden. Diese haben jedoch kein Signal ergeben, welches sich mit Sicherheit atomaren Wasserstoff hätte zuordnen lassen. Allerdings ist mit einer erheblich geringeren Meßgenauigkeit zu rechnen, da man wegen der dreimal größeren Halbwertsbreite der Farbzentren-Resonanzlinie in KBr auch eine wesentlich größere Breite der Wasserstoff-Resonanzlinie erwarten kann.

Eine Erweiterung des Meßbereiches auf tiefere Temperaturen (20° K) hat ergeben, daß sich der in Fig. 6a und 6d dargestellten Resonanzabsorption eine Feinstruktur überlagert, welche von der Orientierung des Kristalls im Magnetfeld abhängig ist. Eine solche Orientierungsabhängigkeit ist bei der in Fig. 6a und 6d gezeigten Doppelbande nicht vorhanden. Diese Feinstruktur tritt sowohl in KCl + KOH als auch in KBr + KOH auf. Der Abstand der Feinstrukturkomponenten ist in KBr wesentlich größer als in KCl. Diese Feinstruktur wird gegenwärtig näher untersucht und soll in einer folgenden Arbeit behandelt werden.

§ 4. Deutung der Meßergebnisse

KCl- und KBr-Kristalle mit KOH-Zusatz zeigen in ihrem photochemischen Verhalten große Ähnlichkeit mit KH-haltigen KCl- und KBr-Kristallen. Hydridhaltige Alkalihalogenidkristalle sind eingehend von Hilsch und Pohl[4], Thomas[10], Martienssen[12] und Delbecq, Smaller und Yuster[5] untersucht worden. Einige für die Deutung des photochemischen Verhaltens von KOH-haltigen Kristallen, wichtige Ergebnisse sollen zunächst hier angeführt werden.

[11] Kip, A.F., C.A. Kittel, R.A. Levy, A.M. Portis: Phys. Rev. **91**, 1066 (1953).

[12] Martienssen, W.: Z. Physik **131**, 488 (1952).

KCl- bzw. KBr-Kristalle mit KH-Zusatz besitzen im UV eine scharfe Absorptionsbande mit einem Maximum bei 212 bzw. 224 mμ ($T = 78°$ K). Diese Absorption wird als U-Bande bezeichnet und entsteht durch H^--Ionen, die sich auf Anionplätzen befinden.

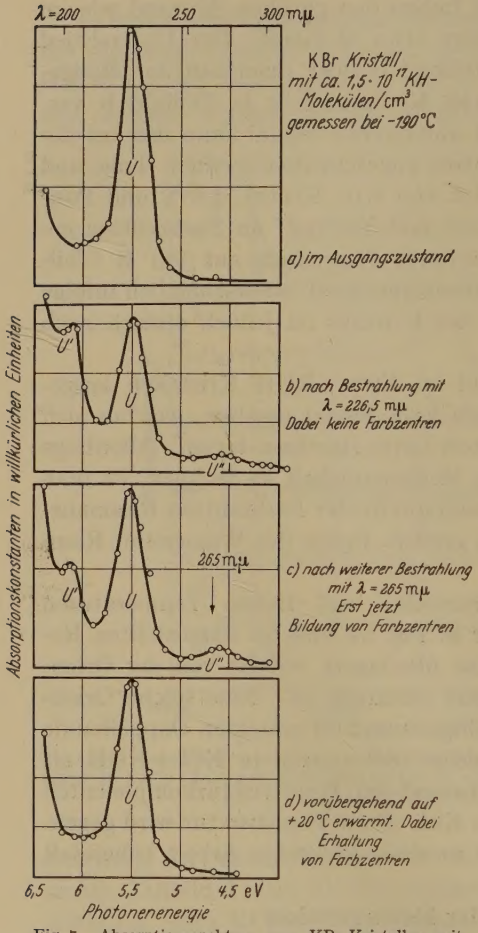

Fig. 7. Absorptionsspektren von KBr-Kristallen mit KH-Zusatz (entnommen der Arbeit von THOMAS)

Einstrahlung in die U-Bande bei KCl liefert bei tiefen Temperaturen nach DELBECQ, SMALLER und YUSTER[5] eine breite, als U_1 bezeichnete Bande, die sich von 240 bis 300 mμ erstreckt, sowie eine kurzwelligere mit U_2 bezeichnete Bande mit einem Maximum bei 236 mμ. Einstrahlung in die U_1-Bande bei 78° K führt zur Bildung von Farbzentren und zur Vergrößerung der Bande U_2. Nach Bildung der U_2-Bande erhalten die Autoren die paramagnetische Resonanzabsorption, die sie der Absorption neutraler Wasserstoffatome im Zwischengitter zuordnen. Eine entsprechende Messung ist in dem Teilbild d der Fig. 6 dargestellt.

Für KBr + KH liegen optische Messungen von THOMAS[10] und MARTIENSSEN[12] vor, die mit den Messungen an KCl + KH in Einklang stehen. Auch hier (vgl. Fig. 7) entsteht nach Einstrahlung in die U-Bande bei tiefer Temperatur eine breite, von THOMA als "U-Bande bezeichnete Absorption. In Analogie zu KCl ist diese Bande nach DELBECQ, SMALLER und YUSTER[5] als Bande U_1 aufzufassen. Eine deutlich abgetrennte Bande U_2 wird nicht erhalten. THOMAS findet jedoch bei Einstrahlung von Licht aus dem Bereich der U''-Bande eine Erhöhung des Maximums bei 270 mμ. Bei diesem Vorgang entstehen Farbzentren. Gleichzeitig wird die α-Bande (bei THOMAS U' genannt) erniedrigt. Es erfolgt also die gleiche Reaktion wie nach Einstrahlung in die U_1-Bande bei KCl, nämlich eine teilweise Umwandlung der Bande U_1 in U_2. Der

Unterschied gegenüber KCl liegt nur darin, daß sich in KBr diese beiden Banden weitgehend überlagern, und daher die Reaktion $U_1 \rightarrow U_2$ nur schwer zu erkennen ist. In der Arbeit von THOMAS werden die Banden U_1 und U_2 nicht unterschieden und gemeinsam mit U'' bezeichnet.

Zusammenfassend kann das photochemische Verhalten hydridhaltiger KCl- und KBr-Kristalle bei tiefen Temperaturen wie folgt beschrieben werden:

Bei Einstrahlung in die U-Bande verlassen H^--Ionen ihren Gitterplatz und gelangen ins Zwischengitter. Dafür läßt sich schreiben*:

$$[H^-] + h\nu(U) \rightarrow H_i^- + \square \qquad (1)$$

Die Wasserstoffionen H_i^- auf Zwischengitterplatz verursachen die Bande U_1, die Lücken verursachen die Bande α. Absorption in der U_1-Bande spaltet das Elektron vom Wasserstoffion H_i^- ab:

$$H_i^- + h\nu(U_1) \rightarrow H_i^0 + e. \qquad (2)$$

Der neutrale Wasserstoff H_i^0 auf Zwischengitterplatz macht sich durch die Bande U_2 bemerkbar.

Das in (2) entstandene freie Elektron kann entweder mit Lücken unter Bildung von Farbzentren oder unter Mitwirkung von Lücken und Wasserstoffatomen zu U-Zentren reagieren:

$$e + \square \rightarrow \boxed{e} \qquad (3)$$

$$e + \square + H_i^0 \rightarrow [H^-]. \qquad (4)$$

Die Reaktionen (3) und (4) treten besonders deutlich beim Tempern der Kristalle auf.

KCl und KBr mit KOH-Zusatz. Zur Erklärung der photochemischen Vorgänge in KOH-haltigen Kristallen gehen wir davon aus, daß die OH^--Ionen im Kristall einzelne Halogenionen ersetzen, analog zu den H^--Ionen in hydridhaltigen Kristallen.

Nach Einstrahlung in die OH^--Bande bei tiefen Temperaturen entsteht die Bande U_2, welche anzeigt, daß sich im Zwischengitter neutrale Wasserstoffatome befinden, die durch Licht von den OH^--Komplexen

* Es bedeuten (nach DELBECQ, SMALLER und YUSTER[5]): e = Elektron; $\square$ = Lücke im Anionengitter (α-Zentrum); $\boxed{e}$ = Elektron in einer Lücke (Farbzentrum); $[H^-]$ = Wasserstoffion auf Anionplatz (U-Zentrum); H_i^- = Wasserstoffion auf Zwischengitterplatz (U_1-Zentrum); H_i^0 = Wasserstoffatom auf Zwischengitterplatz (U_2-Zentrum).

abgespalten worden sind. Dies kann durch die Gleichung*

$$[OH^-] + h\nu\,(OH^-) \rightarrow [O^-] + H_i^0 \tag{5}$$

beschrieben werden. Wir nehmen an, daß die Absorption auf der kurzwelligen Seite der OH^--Bande durch die so gebildeten O^--Ionen auf Anionplätzen verursacht wird.

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß im Gegensatz zu hydridhaltigen Kristallen eine viel höhere U_2-Bande entsteht. Bei Versuchen an KOH-haltigen Kristallen entspricht die Fläche unter der U_2-Bande ungefähr der abgebauten Fläche unter der OH^--Bande. Die Oszillatorenstärken der OH^--Bande und der U_2-Bande sind demnach ungefähr gleich. In KH-haltigen Kristallen erhält man nach Bestrahlung vorwiegend die Bande U_1. Die Fläche unter der U_1- und U_2-Bande ist nicht vergleichbar mit der Fläche der abgebauten U-Bande. Daraus ist zu schließen, daß die Oszillatorenstärke der U_1-Zentren erheblich kleiner als eins ist.

Bei Temperung auf 130° K verschwindet die U_2-Bande. Die Wasserstoffatome im Zwischengitter bilden H_2-Moleküle, die sich im Absorptionsspektrum nicht mehr bemerkbar machen. Außerdem wird die O^--Bande abgebaut. Dabei werden Lücken und Elektronen frei:

$$2\,[O^-] \rightarrow O_2 + 2e + 2\,\square\,. \tag{6}$$

Ein Teil dieser Lücken und Elektronen reagiert nach Gl. (3) zu Farbzentren bzw. mit Wasserstoffatomen zu U-Zentren. Die entstehende U-Bande überlagert sich der OH^--Bande. Das macht sich durch eine geringe Verschiebung des Maximums der Absorption zu längeren Wellen hin bemerkbar.

Bei weiterer Temperung auf 300° K wird der Aufbau der U-Bande besonders deutlich. Wie aus Fig. 2d und 3d hervorgeht, führt diese Temperung in KCl vorwiegend zu U-Zentrenbildung, während in KBr hauptsächlich Farbzentren gebildet werden. Daraus ist zu schließen, daß der nach Gl. (5) gebildete Wasserstoff beim Aufwärmen in KBr schneller als in KCl als H_2-Moleküle ausgeschieden werden kann, so daß eine Rückreaktion zu U-Zentren in KBr nicht so leicht möglich ist.

§ 5. Kristalle mit KNO_3-Zusatz

KCl- und KBr-Kristalle mit KNO_3-Zusatz besitzen praktisch die gleiche Absorption im Ultravioletten wie KOH-haltige Kristalle. Wie SMAKULA[13] gezeigt hat, tritt bei diesen Zusätzen außerdem noch eine weitere etwa hundertmal kleinere Bande bei 360 mμ auf. An dieser

* $[OH^-]$, $[O^-]$ Hydroxyl- bzw. Sauerstoff-Ion auf Gitterplatz.

[13] SMAKULA, A.: Z. Physik **45**, 1 (1927).

Bande haben neuerdings HUTCHINSON und PRINGSHEIM[14] in einer ausführlichen Untersuchung über das Verhalten von nitrithaltigen Alkalihalogeniden eine charakteristische Feinstruktur gefunden.

Kristalle mit Nitrat-Gehalt bilden nach Bestrahlung bei Zimmertemperatur im Gegensatz zu KOH-haltigen Kristallen keine Farbzentren. Dagegen wird nach mehrstündiger Bestrahlung bei Zimmertemperatur mit dem Licht einer Hg-Lampe die Absorption bei 360 mμ (KJ 450 mμ) vergrößert (vgl. Fig. 8).

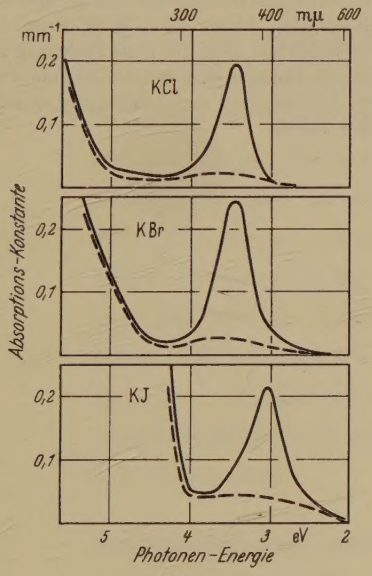

Fig. 8

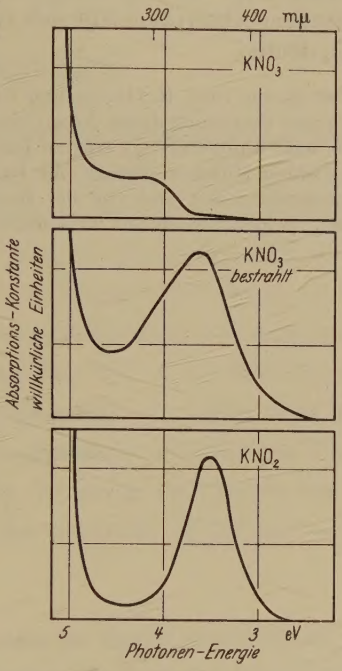

Fig. 9

Fig. 8. Absorptionsspektren von *KCl*-, *KBr*- und *KJ*-Kristallen mit Zusatz von 1 Mol-% KNO_3, gemessen bei 300° K. – – – Ausgangszustand. ——— Nach UV-Bestrahlung bei 300° K

Fig. 9. Absorption dünner Schichten von KNO_3 und KNO_2 bei Zimmertemperatur. Die Schichten sind auf Quarzplatten aufgeschmolzen (Dicke etwa 0,1 mm). Oberes Teilbild: KNO_3. Mittleres Teilbild: Gleiche Schicht nach mehrstündiger UV-Bestrahlung. Unteres Teilbild: Absorption einer KNO_2-Schicht

Nach MASLAKOWEZ[8] und PRINGSHEIM[15] wird diese Absorption durch NO_2^--Ionen im Kristall hervorgerufen. Die Zunahme dieser Absorption zeigt also eine Umwandlung von KNO_3 in KNO_2 an.

Eine entsprechende Umwandlung ist von NARAYANSWAMY[16] bei UV-Bestrahlung von reinem KNO_3 beobachtet worden. Er hat das gebildete

[14] HUTCHINSON, E., u. P. PRINGSHEIM: J. Chem. Phys. **23**, 1113 (1955).
[15] PRINGSHEIM, P.: J. Chem. Phys. **23**, 369 (1955).
[16] NARAYANSWAMY, L. K.: Trans. Faraday Soc. **31**, 1411 (1936).

KNO_2 mit chemischen Methoden nachgewiesen. Fig. 9 zeigt entsprechende optische Messungen. Auf dem oberen Teilbild ist die Absorption einer dünnen auf einer Quarzplatte aufgeschmolzenen KNO_3-Schicht (Dicke etwa 0,1 mm) zu sehen. Das untere Teilbild zeigt das Absorptionsspektrum einer ebenso hergestellten KNO_2-Schicht. Im mittleren Teilbild ist das Spektrum der KNO_3-Schicht nach dreistündiger Bestrahlung mit einer Hg-Lampe bei Zimmertemperatur dargestellt. Die entstandene Absorption läßt sich zwanglos mit dem im Kristall erzeugten KNO_2 deuten.

Den Herren Prof. R. Hilsch und Dr. W. Martienssen möchte ich für die Anregung und Förderung dieser Arbeit herzlich danken. Herrn Prof. R. W. Pohl bin ich für seine Unterstützung sehr zu Dank verpflichtet. Für die Durchführung der Arbeit waren Mittel wesentlich, die Herrn Prof. Hilsch von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und von der Research Corporation zur Verfügung gestellt wurden. Beiden Stellen gilt mein aufrichtiger Dank.

Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz AG., Würzburg

Lebenslauf

Am 1. 12. 1921 wurde ich in Wulfen Krs. Recklinghausen geboren. Nach der Grundschule besuchte ich das Gymnasium in Dorsten, an welchem ich 1941 das Reifezeugnis erhielt. Nach Kriegsende begann ich zum Sommersemester 1946 mit dem Studium der Physik an der Universität Göttingen. Im August 1947 bestand ich die Diplom-Vorprüfung, im September 1951 die Diplom-Hauptprüfung. Anschließend war ich bis September 1955 in der Firma Siemens und Halske AG. als Entwicklungsingenieur beschäftigt. Seit September 1955 war ich als wissenschaftliche Hilfskraft bei Herrn Professor Dr. R. W. Pohl tätig. Im Januar 1957 begann ich im ersten Physikalischen Institut der Universität mit der Anfertigung einer Doktorarbeit.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren Dr. R. Becker, Dr. A. Eucken, Dr. J. Goubeau, Dr. R. Hilsch, Dr. R. W. Pohl und Dr. F. Rellich.